

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Takeru WATANABE et al
May 20, 2004
BSKB
(703) 205-8000
0171-1100PUS1
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 5月21日

出願番号 Application Number: 特願 2003-142813

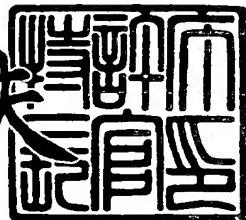
[ST. 10/C]: [JP 2003-142813]

出願人 Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2004年 3月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 15189
【提出日】 平成15年 5月21日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 渡辺 武
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 金生 剛
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 長谷川 幸士
【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079304
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 隆司
【選任した代理人】
【識別番号】 100114513
【弁理士】
【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

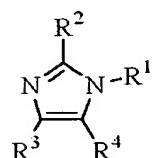
【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩基性化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化1】

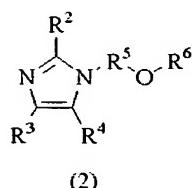


(1)

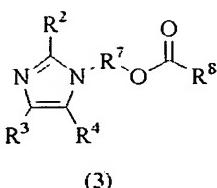
(式中、R¹は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含む。R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。)

【請求項2】 下記一般式(2)～(6)で示される塩基性化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

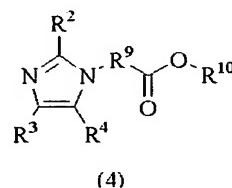
【化2】



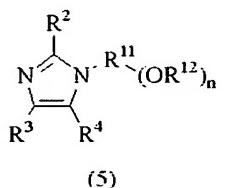
(2)



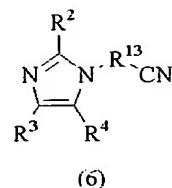
(3)



(4)



(5)



(6)

(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁵、R⁷、R⁹、R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁶、R⁸は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネ-

ト基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R¹⁰は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R¹¹は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状のn+1価の炭化水素基である。R¹²はそれぞれ同一でも異なっていてもよい水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、また2個のR¹²同士が結合して環を形成してもよい。n=2、3、4又は5である。)

【請求項3】 (A) 請求項1又は2記載の塩基性化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、

(D) 酸発生剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

【請求項4】 更に(E) 溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項3記載のポジ型レジスト材料。

【請求項5】 (A) 請求項1又は2記載の塩基性化合物、

(B) 有機溶剤、

(C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、

(D) 酸発生剤、

(F) 酸によって架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料。

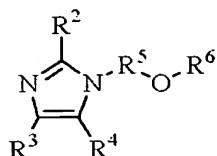
【請求項6】 (1) 請求項3乃至5のいずれか1項に記載の化学增幅レジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

(3) 加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 下記一般式(2)で表される塩基性化合物。

【化3】

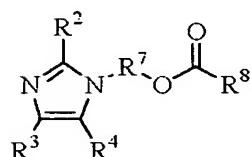


(2)

(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁵は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁶は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。)

【請求項8】 下記一般式(3)で表される塩基性化合物。

【化4】

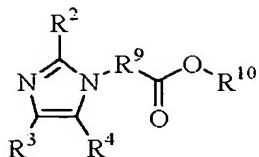


(3)

(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁷は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁸は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。)

【請求項9】 下記一般式(4)で表される塩基性化合物。

【化5】

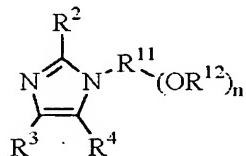


(4)

(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R¹⁰は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。)

【請求項10】 下記一般式(5)で表される塩基性化合物。

【化6】

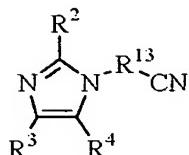


(5)

(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R¹¹は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状のn+1価の炭化水素基である。R¹²はそれぞれ同一でも異なっていてもよい水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、また2個のR¹²同士が結合して環を形成してもよい。n=2、3、4又は5である。)

【請求項11】 下記一般式(6)で表される塩基性化合物。

【化7】



(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適した新規なレジスト材料、特に化学増幅型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.2 μm以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なK r F 及びA r F エキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これが量産技術として用いられているためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】

このような観点から開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（例えば、特許文献1，2：特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報参照）は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。

【0004】

しかしながら、化学增幅型レジストの欠点として、露光から P E B (Post Exposure Bake)までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがTトップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題 [P E D (Post Exposure Delay)と呼ぶ] 又は塩基性の基板、特に窒化珪素、窒化チタン基板での基板付近のパターンが太くなるいわゆる裾引き現象という問題がある。Tトップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基板面での裾引きは、基板付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光から P E B までの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのこととは、化学增幅レジストの実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来の化学增幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある [非特許文献1, 2 : W. Hinsberg, et al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 535-546 (1993)., T. Kumada, et. al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 571-574 (1993). 参照]。

【0005】

化学增幅ポジ型レジスト材料において、P E Dあるいは基板面の裾引きの問題の原因は、空气中あるいは基板表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応、失活し、P E Bまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンがTトップ形状となるものである。

【0006】

ここで、塩基性化合物を添加することにより、空気中の塩基性化合物の影響を抑えることができるため、P E Dにも効果があることはよく知られている（例えば、特許文献3～22：特開平5-232706号公報、特開平5-24968

3号公報、特開平5-158239号公報、特開平5-249662号公報、特開平5-257282号公報、特開平5-289322号公報、特開平5-289340号公報、特開平6-194834号公報、特開平6-242605号公報、特開平6-242606号公報、特開平6-263716号公報、特開平6-263717号公報、特開平6-266100号公報、特開平6-266111号公報、特開平7-128859号公報、特開平7-92678号公報、特開平7-92680号公報、特開平7-92681号公報、特開平7-120929号公報、特開平7-134419号公報参照)。

【0007】

塩基性化合物としては、窒素含有化合物がよく知られており、アミン化合物もしくはアミド化合物が挙げられる。

【0008】

具体的には、ピリジン、ポリビニルピリジン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-ールチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジンなどのトリアジン化合物が挙げられる。

これらの中では、特にピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミンが挙げられる。

【0009】

しかし、これらの窒素含有化合物は弱塩基で、T-トップ問題を緩和できるが、高反応性の酸不安定基を用いた場合の反応の制御、即ち酸拡散の制御ができない

い。

弱塩基の添加は、特にP E Dにおける暗反応が未露光部分進行し、P E Dにおけるライン寸法の縮小（スリミング）、ライン表面の膜減りを引き起す。

前記問題を解決するには、強塩基を添加するのがよい。

しかし、塩基性度が高いほどいいわけではなく、超強塩基といわれるD B U (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン)、D B N (1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン)、1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン、あるいはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドなど4級アンモニウム水酸化物の添加においても十分な効果を得ることができない。

【0010】

高解像を達成するための高コントラスト化のためには、発生した酸の補足効果が優れる塩基を添加することが効果的である。水中における酸と塩基の解離定数はp K aで説明できるが、レジスト膜中における酸の補足能と塩基のp K aとは直接関係がない。これらは畠山らによってJ. o f P h o t o p o l y m e r S c i. a n d T e c h n o l o g y V o l. 1 3, N u m b e r 4, p 519-524 (2000) (非特許文献3)において述べられている。

【0011】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭63-27829号公報

【特許文献3】

特開平5-232706号公報

【特許文献4】

特開平5-249683号公報

【特許文献5】

特開平5-158239号公報

【特許文献6】

特開平5-249662号公報

【特許文献7】

特開平5-257282号公報

【特許文献8】

特開平5-289322号公報

【特許文献9】

特開平5-289340号公報

【特許文献10】

特開平6-194834号公報

【特許文献11】

特開平6-242605号公報

【特許文献12】

特開平6-242606号公報

【特許文献13】

特開平6-263716号公報

【特許文献14】

特開平6-263717号公報

【特許文献15】

特開平6-266100号公報

【特許文献16】

特開平6-266111号公報

【特許文献17】

特開平7-128859号公報

【特許文献18】

特開平7-92678号公報

【特許文献19】

特開平7-92680号公報

【特許文献20】

特開平7-92681号公報

【特許文献21】

特開平7-120929号公報

【特許文献22】

特開平7-134419号公報

【非特許文献1】

W. Hinsberg, et al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 535-546 (1993).

【非特許文献2】

T. Kumada, et al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 571-574 (1993).

【非特許文献3】

J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 13, Number 4, p 519-524 (2000)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、レジストの膜減り防止効果が高く、また解像性とフォーカスマージン拡大効果が高いレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。更に、本発明はかかるレジスト材料に好適に用いられる新規塩基性化合物を提供する。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)、特に式(2)～(6)で示されるカルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基などの極性官能基とイミダゾール骨格を有する塩基性化合物が後述の方法により高収率かつ簡便に得られ、かつレジスト材料に適正量添加した場合にこれらがレジストの膜減り防止に対する効果が高く、解像性とフォーカスマージン拡大効果が高いことを見いだ

した。

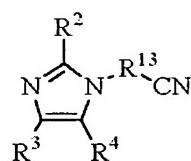
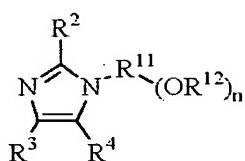
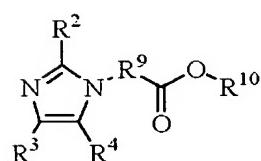
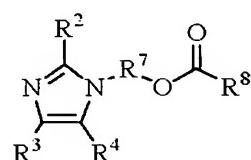
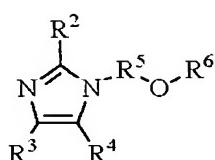
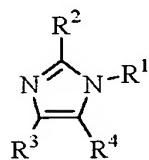
【0014】

従って、本発明は下記レジスト材料及びパターン形成方法、並びに塩基性化合物を提供する。

即ち、

[I] 下記一般式（1）～（6）で示される塩基性化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化8】



(式中、R¹は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含む。R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁵、R⁷、R⁹、R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁶、R⁸は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてよい。R¹⁰は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール

基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R¹¹は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状のn+1価の炭化水素基である。R¹²はそれぞれ同一でも異なっていてもよい水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、また2個のR¹²同士が結合して環を形成してもよい。n=2、3、4又は5である。)

[I I] (A) [I] 記載の塩基性化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、

(D) 酸発生剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

[I I I] [I I] の成分に加えて更に (E) 溶解阻止剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

[I V] (A) [I] 記載の塩基性化合物、

(B) 有機溶剤、

(C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、

(D) 酸発生剤、

(F) 酸によって架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料。

[V] (1) [I I]、[I I I]、[I V] のいずれか1項に記載の化学增幅レジスト材料を基板上に塗布する工程と、

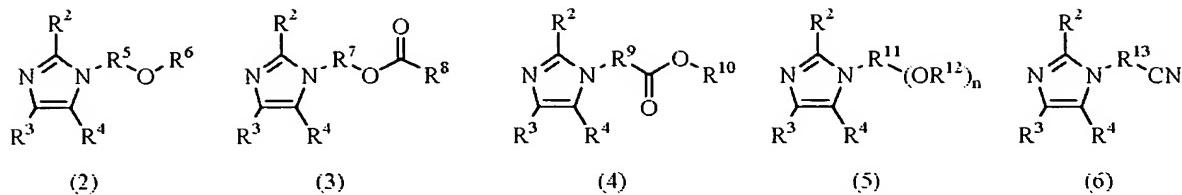
(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

(3) 加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と

を含むことを特徴とするパターン形成方法

[V I] 下記一般式(2)～(6)で示される塩基性化合物。

【化9】



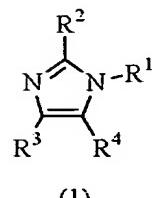
(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁵、R⁷、R⁹、R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁶、R⁸は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネット基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R¹⁰は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネット基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R¹¹は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状のn+1価の炭化水素基である。R¹²はそれぞれ同一でも異なっていてもよい水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネット基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、また2個のR¹²同士が結合して環を形成してもよい。n=2、3、4又は5である。)

【0015】

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明のレジスト材料は、下記一般式（1）で示されるイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物の1種又は2種以上を含有する。

【化10】



(1)

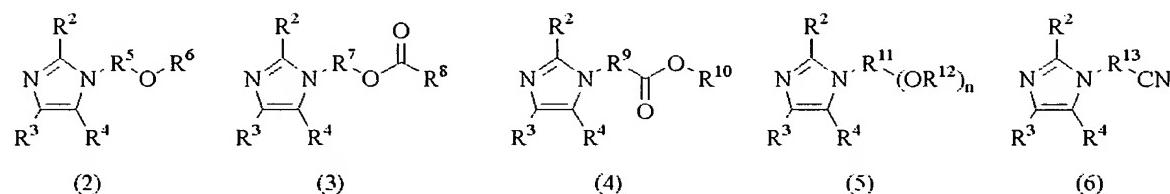
(式中、R¹は炭素数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有する

アルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含む。R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。)

【0016】

この場合、上記一般式(1)の塩基性化合物としては、下記一般式(2)～(6)で示される塩基性化合物が好ましく、レジスト材料はこれらの1種又は2種以上を含有することが好ましい。なお、これら式(2)～(6)の塩基性化合物は新規物質である。

【化11】



(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R⁵、R⁷、R⁹、R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁶、R⁸は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてよい。R¹⁰は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてよい。R¹¹は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状のn+1価の炭化水素基である。R¹²はそれぞれ同一でも異なっていてよい水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてよく、また2個のR¹²同士が結合して環を形成してもよい。n=2、3、4又は5である。)

【0017】

ここで、上記一般式（1）中、R¹で示される炭素数2～20、特に2～10の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基は、極性官能基として水酸基、カルボニル基、エーテル基、エステル基、カーボネート基、スルフィド基、シアノ基又はアセタール基を1個あるいは複数個含み、具体的には、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロ-2H-ピラン-3-イル基、2-テトラヒドロフリル基、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル基、テトラヒドロ-2H-ピラン-4-イル基、テトラヒドロフルフリル基、2-テトラヒドロチエニル基、2-テトラヒドロテニル基、3,3-ジシアノプロピル基、3,3-ビス（メトキシカルボニル）プロピル基、及び、後述のR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³を有する-R⁵-O-R⁶、-R⁷-OCO-R⁸、R⁹-CO-O-R¹⁰、-R¹¹- (OR¹²)_n、-R¹³-CNを例示できるが、これらに限定されない。

【0018】

一般式（1）～（6）中、R²、R³、R⁴で示される水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基として具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシリル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基を例示できる。

【0019】

一般式（2）、（3）、（4）、（6）中、R⁵、R⁷、R⁹、R¹³で示される炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基として具体的には、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピレン基、イソプロピリデン基、1,3-プロパンジイル基、1,4-ブタンジイル基、1,2-ブタンジイル基、1,5-ペンタンジイル基、1,2-ペンタンジイル基、1,10-デカンジイル基、1,2-シクロペンタンジイル基、1,2-シクロヘキサンジイル基、1,4-シクロヘキサンジイル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0020】

一般式(2)、(3)中、R⁶、R⁸で示される水素原子又は炭素数1～15のアルキル基は、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ペントデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキソ-3-テトラヒドロフリル基、2-テトラヒドロ-2H-ピラニル基、テトラヒドロフルフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、シアノメチル基、メチルチオメチル基、アセトキシメチル基、ホルミルオキシメチル基、1,3-ジオキソラン-4-イルメチル基、(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、2-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-プロポキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニルオキシ)エチル基、2-ホルミルオキシエチル基、2-アセトキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブチリルオキシエチル基、2-バレリルオキシエチル基、2-ヘキサノイルオキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メチルチオエチル基、2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2,2-ジメトキシエチル基、2,2-ジエトキシエチル基、3,3-ジメトキシプロピル基、3,3-ジエトキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、2-アセトキシプロピル基、2-プロピオニルオキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0021】

一般式(4)中、R¹⁰で示される炭素数1～15のアルキル基は、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、具体的には、メチ

ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ペントデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキソ-3-テトラヒドロフリル基、2-テトラヒドロ-2H-ピラニル基、テトラヒドロフルフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、シアノメチル基、メチルチオメチル基、1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル基、(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-プロポキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニルオキシ)エチル基、2-ホルミルオキシエチル基、2-アセトキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブチリルオキシエチル基、2-バレリルオキシエチル基、2-ヘキサノイルオキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メチルチオエチル基、2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2, 2-ジメトキシエチル基、2, 2-ジエトキシエチル基、3, 3-ジメトキシプロピル基、3, 3-ジエトキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、2-アセトキシプロピル基、2-プロピオニルオキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0022】

一般式(5)中、R¹¹で示される炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状のn+1価(n=2、3、4又は5)の炭化水素基として具体的には、1, 1, 2-エタントリイル基、1, 2, 3-プロパントリイル基、1, 1, 3-プロパントリイル基、1, 1, 2, 3-プロパンテトライル基、1, 1, 3-シクロヘキサントリイル基。1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキサンヘキサイル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0023】

一般式(5)中、R¹²で示されるそれぞれ同一でも異なっていてもよい水素原子又は炭素数1～15のアルキル基は、水酸基、カルボニル基、エステル基、エ

ーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ペントデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキソ-3-テトラヒドロフリル基、2-テトラヒドロ-2H-ピラニル基、テトラヒドロフルフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、シアノメチル基、メチルチオメチル基、アセトキシメチル基、ホルミルオキシメチル基、1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル基、(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、2-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-プロポキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニルオキシ)エチル基、2-ホルミルオキシエチル基、2-アセトキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブチリルオキシエチル基、2-バレリルオキシエチル基、2-ヘキサノイルオキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メチルチオエチル基、2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、2-アセトキシプロピル基、2-プロピオニルオキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基を例示できる。また、2個のR¹²同士が結合して環を形成してもよいが、その場合に形成される環として具体的には、1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサン、2-オキソ-1, 3-ジオキサンを例示できるが、これらに限定されない。

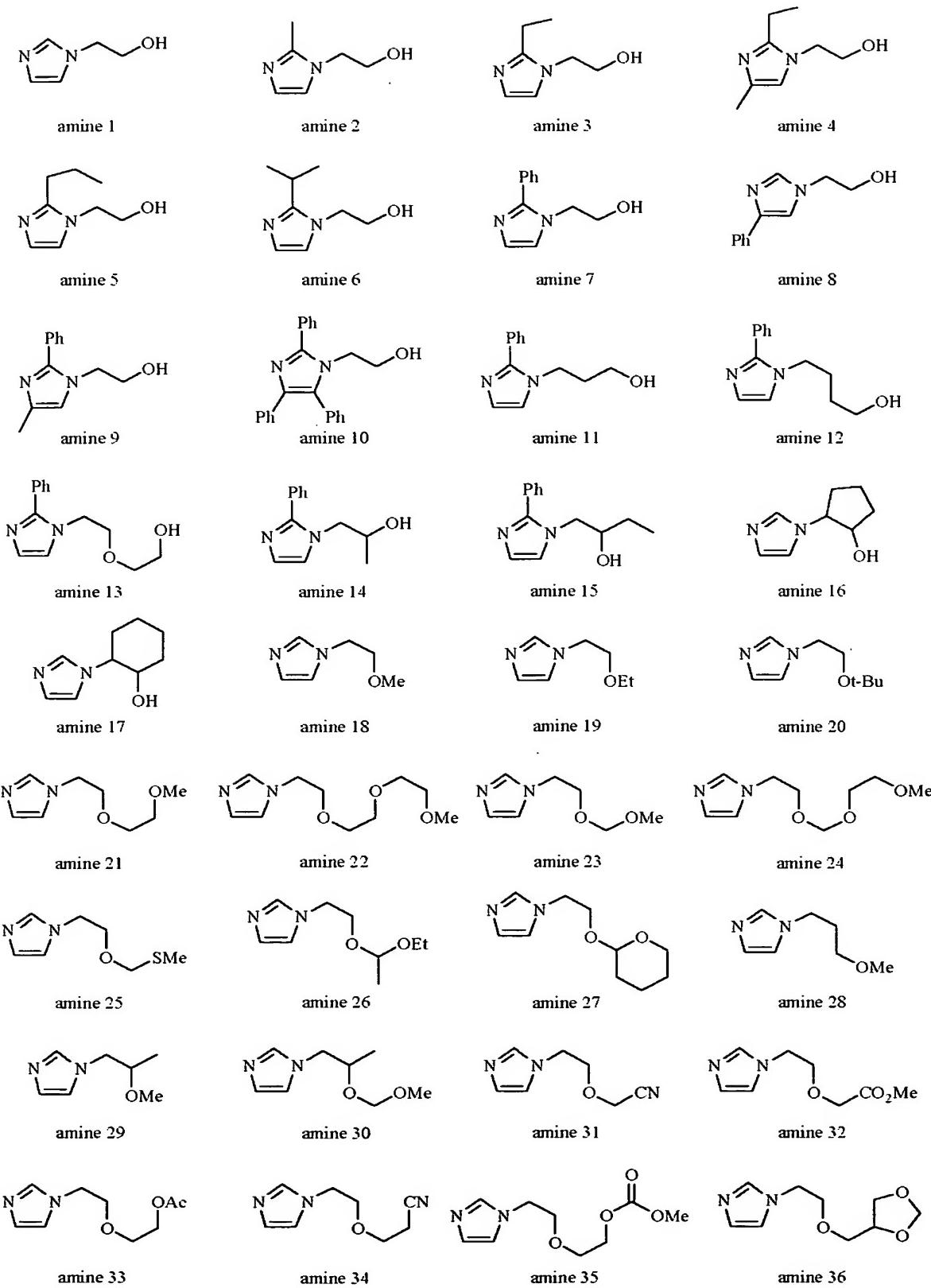
【0024】

本発明のイミダゾール骨格と極性官能基部を有する塩基性化合物を以下に具体的に例示するが、これらに限定されない。下記式中、Meはメチル基、Etはエ

チル基、 $t-Bu$ は t -ブチル基、 Ac はアセチル基、 Ph はフェニル基をそれぞれ表す（以下同様）。

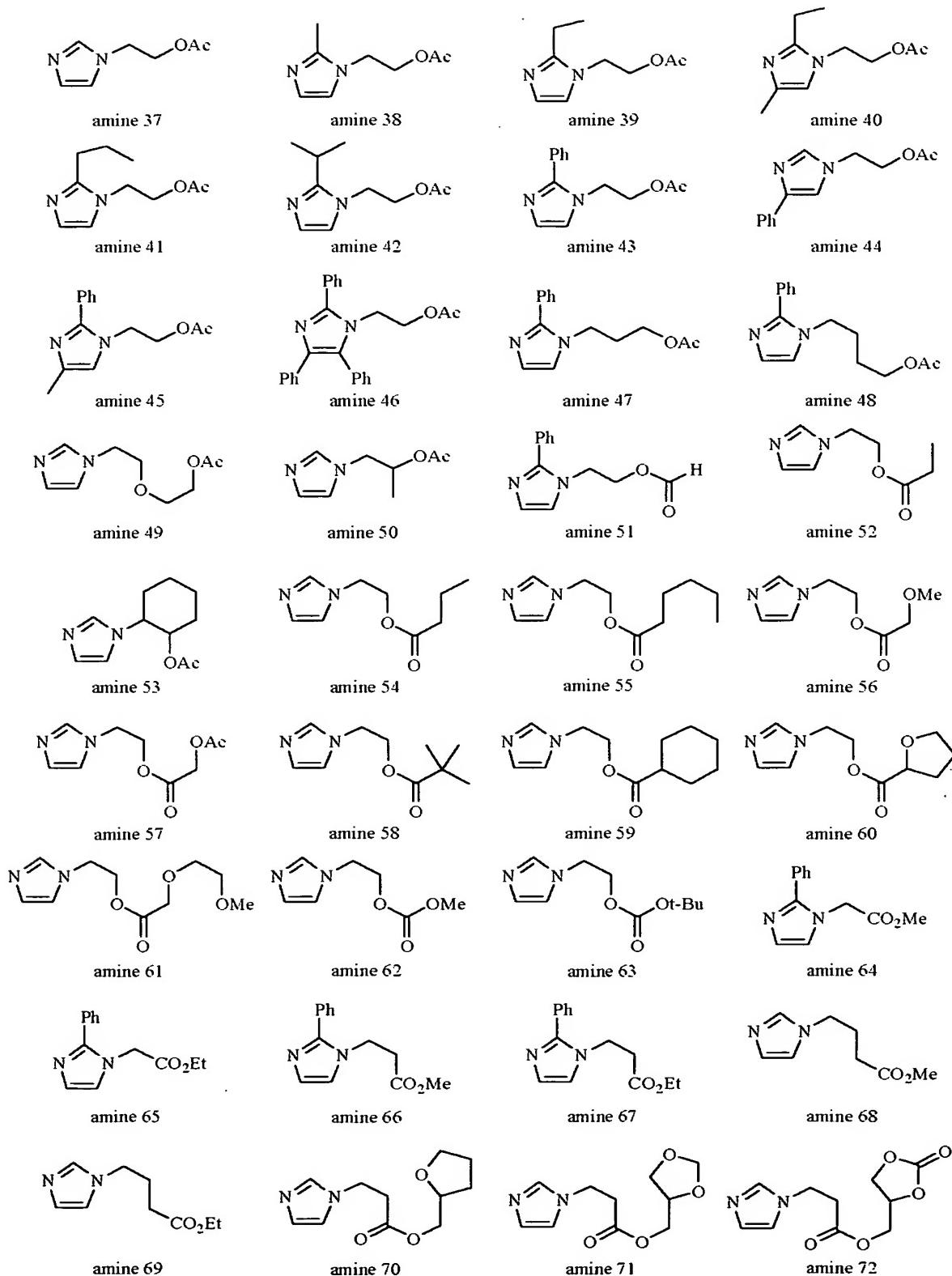
【0025】

【化12】



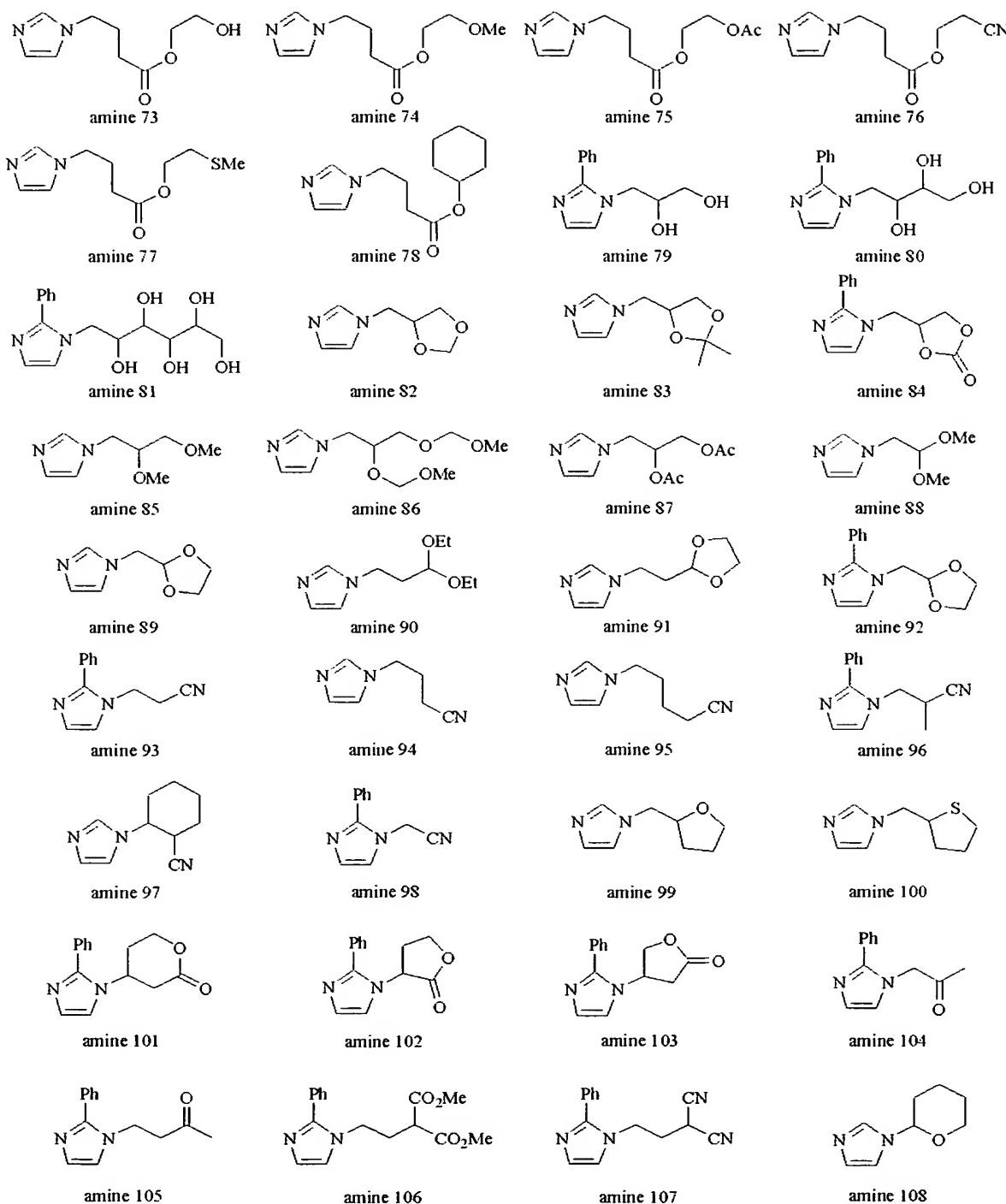
【0026】

【化13】



【0027】

【化14】



【0028】

本発明によれば、これらの分子内にイミダゾール骨格と極性官能基部を有する塩基性化合物において、酸との速度論的親和性の高い極性官能基をイミダゾール中のアミン窒素近傍の適度な位置に存在させることができ、発生酸の速やかな補

足を実現せしめ、これらの塩基性化合物を添加したフォトレジストにおける高解像性と広いフォーカスマージンを達成可能にするものと考えられる。また、一般式(1)におけるR¹、R²、R³、R⁴の可能な組み合わせの中から最適なものを選ぶことにより、塩基性度、酸の補足速度、レジスト中での拡散速度を適当に調節することができ、広範なレジストポリマー及び酸発生剤に適合した塩基性化合物添加剤を提供することが可能であると考えられる。

【0029】

本発明のレジスト材料は、特に

- (A) 上記塩基性化合物、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、
- (D) 酸発生剤、

必要により

- (E) 溶解阻止剤

を含む化学增幅ポジ型レジスト材料、あるいは

- (A) 上記塩基性化合物、
- (B) 有機溶剤、
- (C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、
- (D) 酸発生剤、
- (F) 酸によって架橋する架橋剤

を含む化学增幅ネガ型レジスト材料であることが好ましい。

【0030】

本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、

1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0031】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対して200～3000部、特に400～2000部が好適である。

【0032】

本発明で使用される(C)成分又は(C')成分のベースポリマーは、KrFエキシマレーザー用レジスト用としては、ポリヒドロキシスチレン(PHS)、及びPHSとスチレン、(メタ)アクリル酸エステルその他重合性オレフィン化合物などとの共重合体、ArFエキシマレーザー用レジストとしては、(メタ)アクリル酸エステル系、シクロオレフィンと無水マレイン酸との交互共重合系及び更にビニルエーテル類又は(メタ)アクリル酸エステルを含む共重合系、ポリノルボルネン系、シクロオレフィン開環メタセシス重合系、F₂エキシマレーザー用として上記KrF、ArF用ポリマーのフッ素置換体が挙げられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。ベースポリマーは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。ポジ型レジストの場合、フェノールある

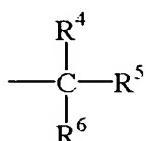
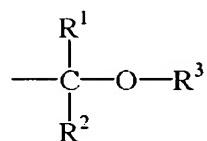
いはカルボキシル基あるいはフッ素化アルキルアルコールの水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解速度を下げる場合が一般的である。

[0 0 3 3]

ベースポリマーの酸不安定基は、種々選定されるが、特に下記式（C1）、（C2）で示される炭素数2～30のアセタール基、炭素数4～30の三級アルキル基等であることが好ましい。

[0 0 3 4]

【化 1 5】



(C1)

(C2)

【0 0 3 5】

上記式（C1）、（C2）においてR¹、R²は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R³、R⁴、R⁵、R⁶は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。またR¹とR²、R¹とR³、R²とR³、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

[0 0 3 6]

ロピル基、1-ベンジルオキシプロピル基、1-アダマンチルオキシエチル基、1-アダマンチルオキシプロピル基、2-テトラヒドロフリル基、2-テトラヒドロ-2H-ピラニル基、1-(2-シクロヘキサンカルボニルオキシエトキシ)エチル基、1-(2-シクロヘキサンカルボニルオキシエトキシ)プロピル基、1-[2-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)エトキシ]エチル基、1-[2-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)エトキシ]プロピル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0037】

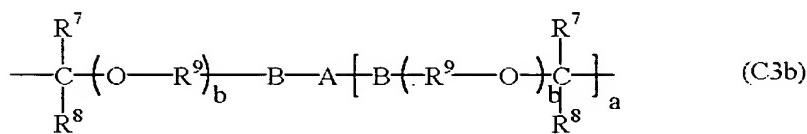
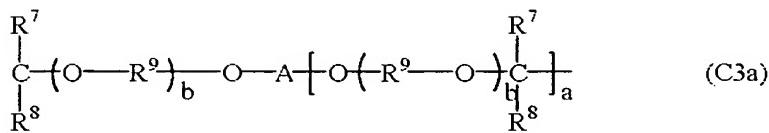
上記式(C2)で示される三級アルキル基として具体的にはt-ブチル基、t-ペンチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、1-メチル-1-(2-ノルボルニル)エチル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(7-オキサナルボルナン-2-イル)エチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-プロピルシクロペンチル基、1-シクロペンチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-(2-テトラヒドロフリル)シクロペンチル基、1-(7-オキサナルボルナン-2-イル)シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロヘキシル基、2-メチル-2-ノルボルニル基、2-エチル-2-ノルボルニル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.02,6]デシル基、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.02,6]デシル基、3-メチル-3-テトラシクロ[4.4.0.12,5,17,10]ドデシル基、3-エチル-3-テトラシクロ[4.4.0.12,5,17,10]ドデシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-3-オキソ-1-シクロヘキシル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、5-ヒドロキシ-2-メチル-2-アダマンチル基、5-ヒドロキシ-2-エチル-2-アダマンチル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0038】

また、ベース樹脂の水酸基の水素原子の1モル%以上が、下記一般式（C3a）あるいは（C3b）で表される酸不安定基によって分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0039】

【化16】



【0040】

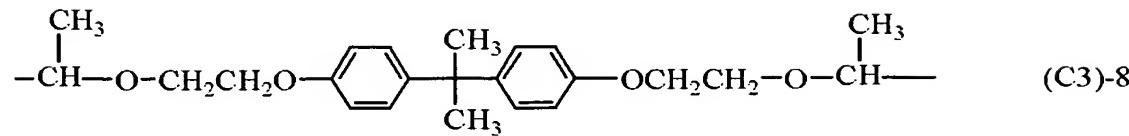
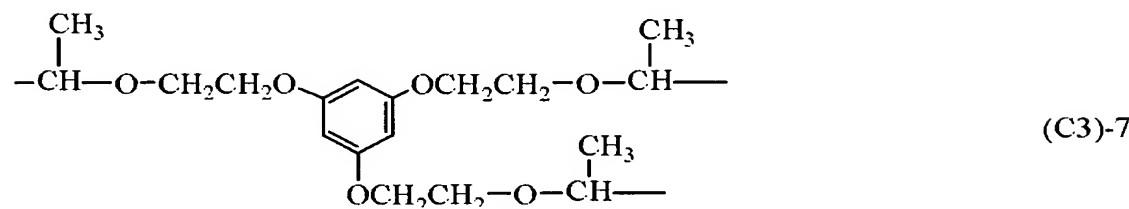
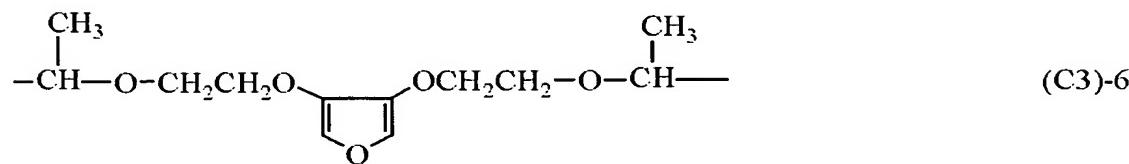
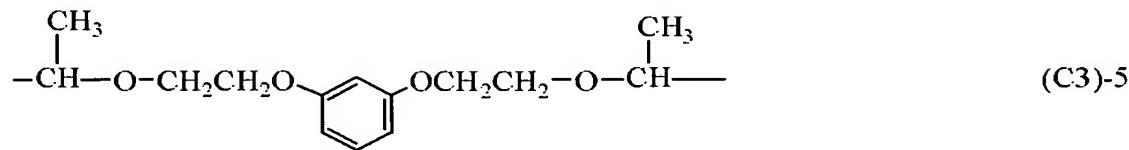
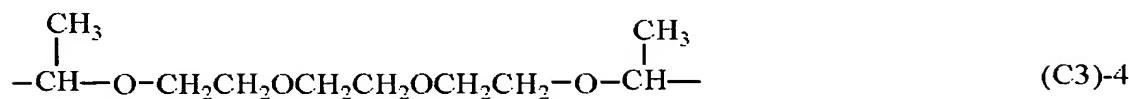
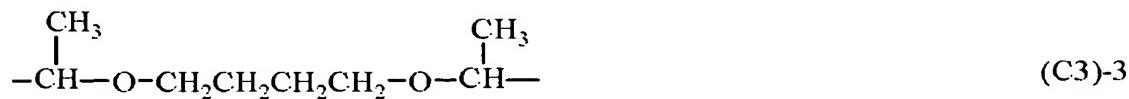
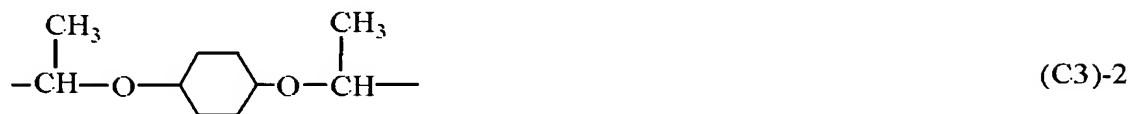
上記式中、R⁷、R⁸は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を示す。R⁷とR⁸は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁷、R⁸は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、bは0又は1～10の整数である。Aは、a+1価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又はNHCONH-を示す。aは1～7の整数である。

【0041】

上記一般式（C3a）、（C3b）に示される架橋型アセタールは、具体的には下記式（C3）-1～（C3）-8が挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

【化17】



【0043】

ベースポリマーの重量平均分子量は、2,000～100,000とすることが好ましく、2,000に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000を超えると解像性に劣るか、あるいはパターン形成時に異物が発生する

場合がある。

[0 0 4 4]

(D) 成分の酸発生剤として、本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物を含有することができる。

【0 0 4 5】

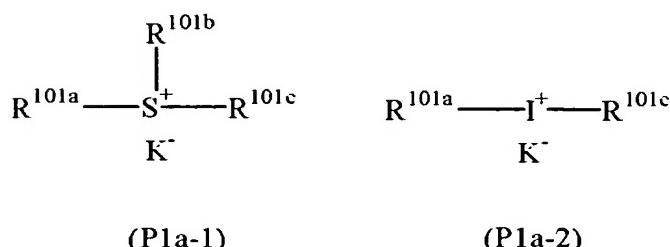
本発明で使用される酸発生剤としては、

- i. 下記一般式 (P 1 a - 1)、(P 1 a - 2) 又は (P 1 b) のオニウム塩、
 - i i. 下記一般式 (P 2) のジアゾメタン誘導体、
 - i i i. 下記一般式 (P 3) のグリオキシム誘導体、
 - i v. 下記一般式 (P 4) のビススルホン誘導体、
 - v. 下記一般式 (P 5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
 - v i. β -ケトスルホン酸誘導体、
 - v i i. ジスルホン誘導体、
 - v i i i. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 - i x. スルホン酸エステル誘導体、
 - x. オキシムスルホン酸エステル

等が挙げられる。

[0 0 4 6]

【化 18】



(式中、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されてもよい。また、R^{101b}とR^{101c}とは環を形成してもよく、環を形成する場合に

は、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

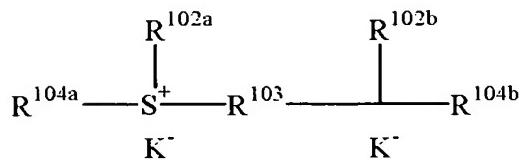
【0047】

上記R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}は互いに同一であっても異なっていてもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブロキシフェニル基、m-tert-ブロキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1,

1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0048】

【化19】



(P1b)

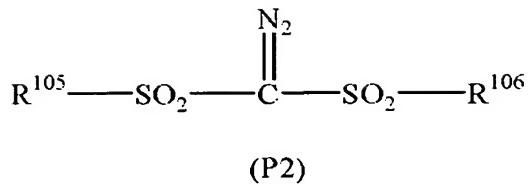
(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0049】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0050】

【化20】



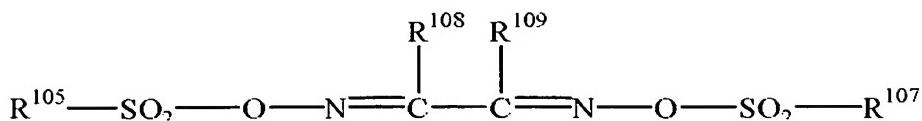
(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0051】

R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブキシフェニル基、m-tert-ブキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0052】

【化21】



(P3)

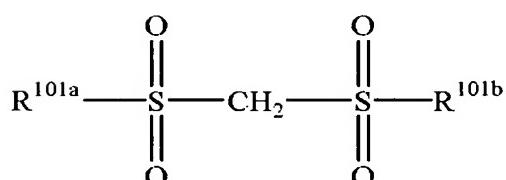
(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0053】

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0054】

【化22】

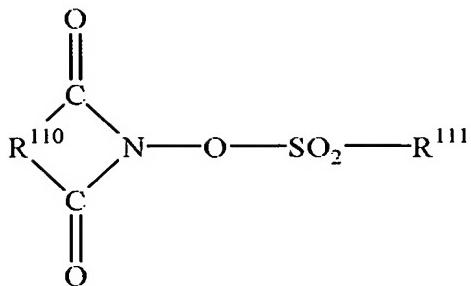


(P4)

(式中、R^{101a}、R^{101b}は上記と同様である。)

【0055】

【化23】



(P5)

(式中、R¹¹⁰は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基又はフェニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素数3～5のヘテロ芳香族基又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてよい。)

【0056】

ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}～R^{101c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポ

キシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0057】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-*t*-ブチルフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0058】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-*t*-ブチルフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-*t*-ブチルフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-*t*-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-*t*-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-*t*-ブチルフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-*t*-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-*t*-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム

ニウム、p-トルエンスルホン酸トリス（p-tert-ブキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス【メチル（2-オキソシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート】、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

【0059】

ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-（tert-

ーブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体。

【0060】

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体。

【0061】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスマチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

【0062】

2-シクロヘキシリカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、
2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体。

p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【0063】

—ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシ—5—ノルボルネン—2，3—ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシ—5—ノルボルネン—2，3—ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシ—5—ノルボルネン—2，3—ジカルボキシイミドp—トルエンスルホン酸エステル等のN—ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p—tert—ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p—tert—ブトキシフェニル)スルホニウム、p—トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p—トルエンスルホン酸(p—tert—ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p—トルエンスルホン酸トリス(p—tert—ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシリメチル(2—オキソシクロヘキシリ)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2—ノルボニル)メチル(2—オキソシクロヘキシリ)スルホニウム、1，2'—ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p—トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシリスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n—ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec—ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n—プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert—ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス—O—(p—トルエンスルホニル)— α —ジメチルグリオキシム、ビス—O—(n—ブタノスルホニル)— α —ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N—ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシスクシンイミド1—プロパンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシスクシンイミド2—プロパンスルホン酸エステル、N—ヒドロキシスクシン

イミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0064】

また、オキシムスルホン酸エステルとしては、米国特許第6004724号明細書記載のオキシムスルホネート、特に(5-(4-トルエンスルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(4-トルエンスルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル等が挙げられる。

【0065】

また、米国特許第6261738号明細書、特開2000-314956号記載のオキシムスルホネート、特に、2,2,2-トリフルオロー-1-フェニル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロー-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2,2,2-トリフルオロー-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニルスルホナート)、2,2,2-トリフルオロー-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2,2,2-トリフルオロー-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2,2,2-トリフルオロー-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホナート)、2,2,2-トリフルオロー-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2,2,2-トリフルオロー-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(

メチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(4-メチルチオフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(3, 4-ジメトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロー-1-フェニル-ブタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-10-カンホリルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(2-メチルフ

エニル) -エタノンオキシム-O- (10-カンホリル) スルホナート、2, 2
, 2-トリフルオロ-1- (2, 4-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-
O- (1-ナフチル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4
-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (2-ナフチル) スルホナート
、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタ
ノンオキシム-O- (10-カンホリル) スルホナート、2, 2, 2-トリフル
オロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (1
-ナフチル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-ト
リメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (2-ナフチル) スルホナート、
2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル) -エタノンオキシム
-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-チオメチル
フェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフ
ルオロ-1- (3, 4-ジメトキシフェニル) -エタノンオキシム-O-メチル
スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル) -エ
タノンオキシム-O- (4-メチルフェニル) スルホナート、2, 2, 2-トリ
フルオロ-1- (4-メトキシフェニル) -エタノンオキシム-O- (4-メト
キシフェニル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキ
シフェニル) -エタノンオキシム-O- (4-ドデシルフェニル) スルホナート、
2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル) -エタノンオキシム
-O-オクチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-チオメチ
ルフェニル) -エタノンオキシム-O- (4-メトキシフェニル) スルホナート
、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-チオメチルフェニル) -エタノンオキ
シム-O- (4-ドデシルフェニル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ
-1- (4-チオメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-オクチルスルホナ
ート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-チオメチルフェニル) -エタノン
オキシム-O- (2-ナフチル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1
- (2-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,
2, 2-トリフルオロ-1- (4-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O-
フェニルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-クロロフェニル

) -エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート、2, 2, 3, 3, 4, 4,
4-ヘプタフルオロ-1-(フェニル)-ブタノンオキシム-O-(10-カン
ホリル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオ
キシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-
エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-
[4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,
2, 2-トリフルオロ-1-[4-(フェニル-1, 4-ジオキサブト-1-
イル)フェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-
トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、
2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルス
ルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタ
ノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[
4-メチルスルホニルフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナ
ート、1, 3-ビス[1-(4-フェノキシフェニル)-2, 2, 2-トリフルオ
ロエタノンオキシム-O-スルホニル]フェニル、2, 2, 2-トリフルオロ-
1-[4-メチルスルホニルオキシフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピ
ルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-メチルカルボニルオキ
シフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-ト
リフルオロ-1-[6H, 7H-5, 8-ジオキソナフト-2-イル]-エタノ
ンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4
-メトキシカルボニルメトキシフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルス
ルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-(メトキシカルボニル)-
(4-アミノ-1-オキサ-ペンタ-1-イル)フェニル]-エタノンオキシ
ム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[3, 5-ジ
メチル-4-エトキシフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナ
ート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルオキシフェニル]-エタノ
ンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[2
-チオフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、及び2, 2
, 2-トリフルオロ-1-[1-ジオキサ-チオフェン-2-イル)]-エタノ

ンオキシムーO-プロピルスルホナートである。

【0066】

更に、特開平9-95479号公報、特開平9-230588号公報あるいは文中の従来技術として記載のオキシムスルホネート α -（p-トルエンスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-クロロフェニルアセトニトリル、 α -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -（トルシルオキシイミノ）-3-チエニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（エチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（n-ブチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（エチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -（n-ブチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられる。

【0067】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9-208554号公報記載の

化合物、特にビス（ α -（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（ベンゼンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（メタンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリルビス（ α -（ブタンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（10-カンファースルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ）イミノ）-p-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（ベンゼンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（メタンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリルビス（ α -（ブタンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（10-カンファースルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ）イミノ）-m-フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

【0068】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0069】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1～50部、より好ましくは0.5～40部である。0.1部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透

過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0070】

次に、(E)成分としての溶解阻止剤としては、重量平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0071】

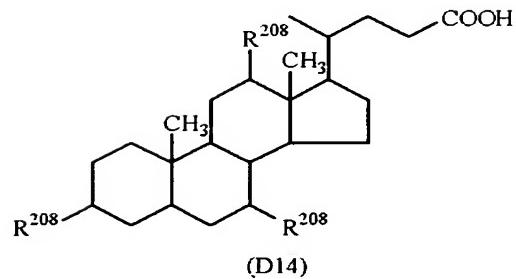
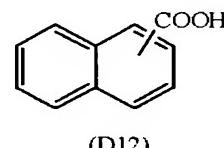
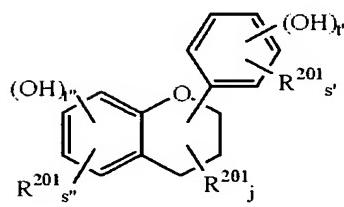
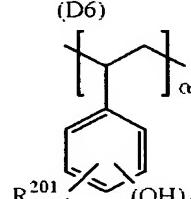
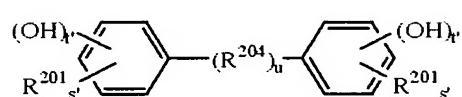
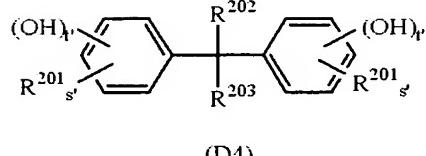
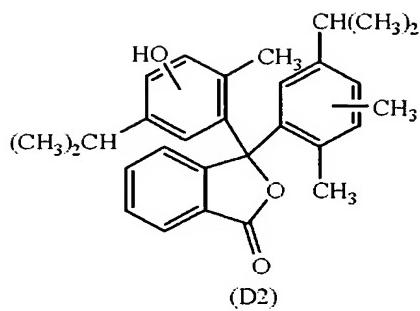
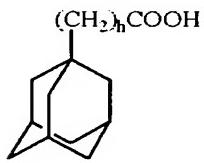
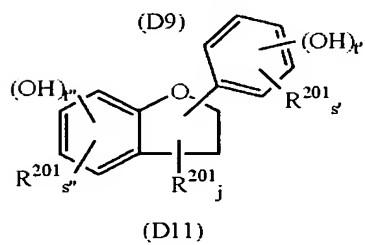
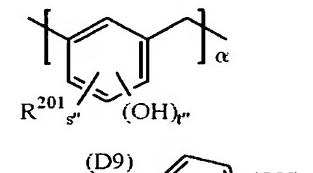
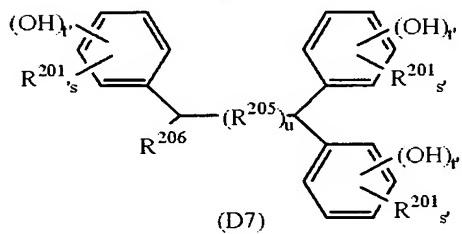
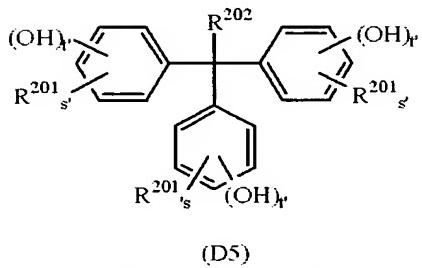
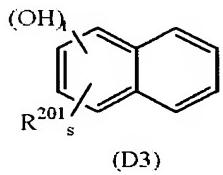
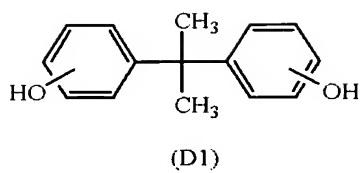
なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0072】

この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0073】

【化24】



【0074】

(但し、式中 R²⁰¹、R²⁰²はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。R²⁰³は水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは - (R²⁰⁷)_h COOH を示す。R²⁰⁴は - (CH₂)_i - (i = 2 ~ 10) 、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R²⁰⁵が炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R²⁰⁶は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。R²⁰⁷は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R²⁰⁸は水素原子又は水酸基を示す。j は 0 ~ 5 の整数である。u、h は 0 又は 1 である。s、t、s'、t'、s''、t'' はそれぞれ s + t = 8、s' + t' = 5、s'' + t'' = 4 を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。α は式 (D8)、(D9) の化合物の分子量を 100 ~ 1,000 とする数である。)

【0075】

なお、上記化合物の重量平均分子量は 100 ~ 1,000、好ましくは 150 ~ 800 である。

【0076】

溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂 100 重量部に対して 0 ~ 50 重量部、好ましくは 5 ~ 50 重量部、より好ましくは 10 ~ 30 重量部であり、単独又は 2 種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【0077】

(F) 成分としての架橋剤として、分子内に 2 個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ置換グリコウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ (メトキシメチル) メラミン等が好適に用いられる。例えば、N, N, N', N' - テトラメトキシメチル尿素とヘキサメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及び

テトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び非置換ビスヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール製化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。

【0078】

特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。

添加量は任意であるが、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して1~25部、好ましくは5~20部である。これらは単独でも2種以上併用して添加してもよい。

【0079】

また、本発明の塩基性化合物以外に、従来から用いられている塩基性化合物を1種あるいは2種以上併用することもできる。大別すると第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0080】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、

テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*s e c*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*s e c*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0081】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、

N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プロテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0082】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リ

ジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン) 等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチニアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0083】

更に、下記一般式 (B) - 1 で示される塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加することもできる。

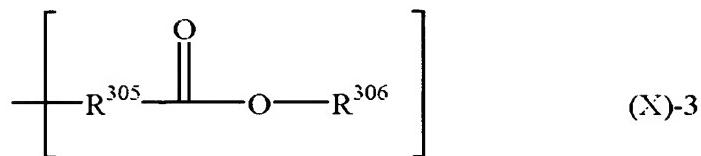
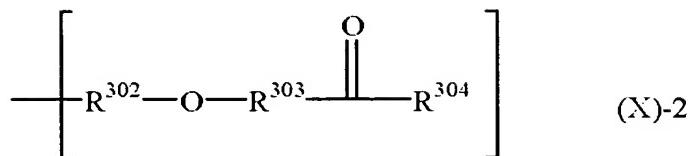
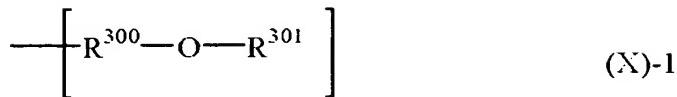


上記式中、n = 1、2 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なっていてもよく、下記一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は、同一又は異種の、水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X 同士が結合し

て環を形成してもよい。

【0084】

【化25】



【0085】

上記式中、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

R³⁰³は単結合、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

◦

【0086】

上記一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)

エトキシ| エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[メトキシカルボニル]メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[メトキシカルボニル]メト

キシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) 2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル) 2-(メトキシカルボニル) エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ビス[2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス[2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-メトキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル) アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシキシエチル) アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、N-

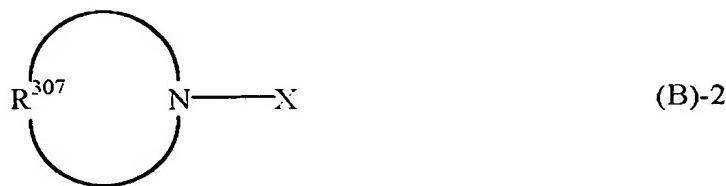
ヘキシリビス（メトキシカルボニルメチル）アミン、 β -（ジエチルアミノ）- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0087】

更に、下記一般式（B）-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0088】

【化26】



（式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。）

【0089】

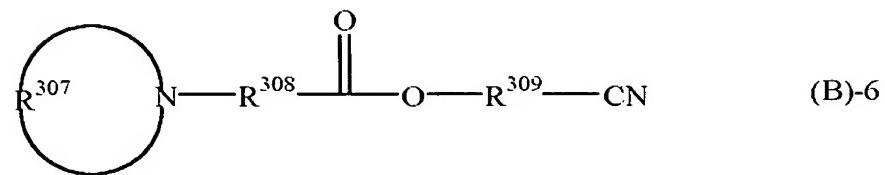
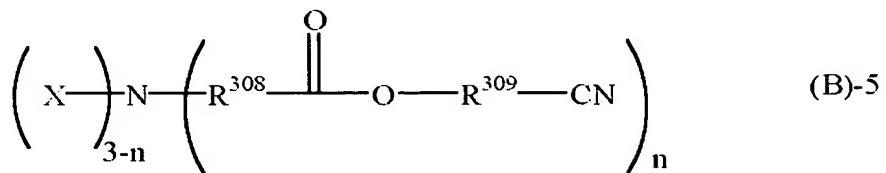
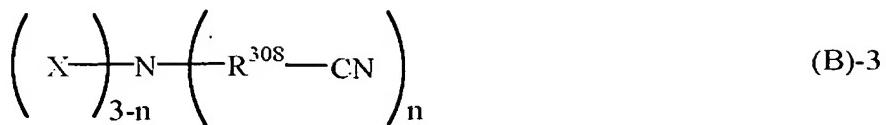
上記一般式（B）-2は具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(t-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピ

オン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル)メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0090】

更に、下記一般式(B)-3～(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【化27】



(式中、X、R₃₀₇、nは前述の通り、R₃₀₈、R₃₀₉は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0 0 9 1】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオノニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル。

ロキシエチル) -3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ピペ

リジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-セトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0092】

これら塩基性化合物の配合量はベース樹脂100部に対し0~2部、特に0~1部である。

【0093】

本発明のレジスト材料には、上記の各成分の他に、必要に応じて界面活性剤、酸性化合物などを配合することもできる。

本発明のレジスト材料を用いてパターンを形成する方法としては、常法が採用し得、

- (1) 上記化学增幅レジスト材料を基板上に塗布する工程、
- (2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下、特に25

0 nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程、

(3) 加熱処理した後、現像液を用いて現象する工程
を採用することができる。

【0094】

なお、本発明の塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0095】

一般式(1)~(6)で示される本発明のイミダゾール骨格と極性官能基を有する塩基性化合物は、化合物の構造に応じて最適な方法を選択して製造するのが好ましい。具体的にはイミダゾール化合物のN-アルキル化反応を用いる方法、もしくはN上にヒドロキシアルキル置換基をもつイミダゾール化合物のO-アシル化もしくはO-アルキル化反応を用いる方法を例示できるが、これらの方法に限定されない。

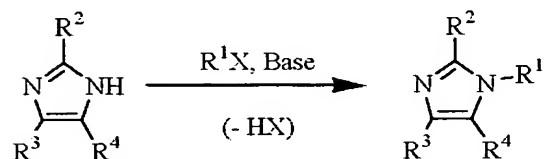
【0096】

以下、詳しく説明する。

まず第1の方法として、イミダゾール類のN-アルキル化反応による製造法が挙げられ、この方法は基本的には一般式(1)~(6)のすべてについて対応する塩基性化合物合成への適用が可能である。

【0097】

【化28】



(7) (1)

(式中、R¹は炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含む。R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐

状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアルキル基である。Xはハロゲン原子、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタノスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、水酸基などの脱離基を表す。)

【0098】

アルキル化剤R¹Xの使用量は、イミダゾール化合物(7)1モルに対し、0.3～10モル、特に0.5～2モルとすることが望ましい。反応は無溶媒又は溶媒中で行う。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジグリムなどのエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエチレンなどの塩素系溶媒類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒類、ギ酸、酢酸などのカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、ピリジン、トリエチルアミンなどのアミン類、水の中から反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。反応温度は反応速度に応じて0℃から溶媒の還流温度までの範囲で選択する。反応に用いる塩基としてはピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、イミダゾールなどのアミン類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドなどの金属アルコキシド類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどの炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの水酸化物類、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物類、ブチルリチウム、エチルマグネシウムブロミドなどの有機金属類、リチウムジイソプロピルアミドなどの金属アミド類の中から反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。塩基の使用量はイミダゾール化合物(7)1モルに対し、0.3～10モル、特に1～5モルとすることが望ましい。反応には反応速度向上のために触媒としてヨウ化ナトリ

ウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムなどのヨウ化物、臭化ナトリウム、臭化リチウム、臭化テトラブチルアンモニウムなどの臭化物を加えてもよい。触媒を加える場合の添加量はイミダゾール化合物（7）1モルに対し、0.001～2モル、特に0.005～0.5モルとすることが望ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー（GC）や薄層クロマトグラフィー（TLC）により反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5～100時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理（aqueous work-up）により目的の極性官能基含有イミダゾール化合物（1）を得る。必要があれば化合物（1）は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法により精製することができる。あるいは水系後処理（aqueous work-up）を行わず、反応で生じた塩をろ別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。

【0099】

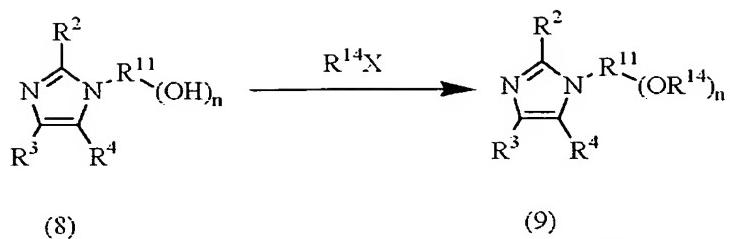
目的物の構造によっては、この他、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール、オキセタンなどの環状エーテル類、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和カルボニル化合物、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類へのイミダゾール化合物の付加反応によっても目的の極性官能基含有イミダゾール化合物（1）を得ることが可能な場合がある。

【0100】

第2の方法として、N上にヒドロキシアルキル置換基をもつイミダゾール化合物のO-アシル化もしくはO-アルキル化反応を用いる製造法を挙げることができる。この方法は特に一般式（2）、（3）、（5）で示される塩基性化合物の製造に効果的である。

【0101】

【化 2 9】



(式中、R²、R³、R⁴は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R¹¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するn+1価の炭化水素基である。R¹⁴は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を一つ以上含んでもよい。Xはハロゲン原子、アルキル又はアリールスルホニルオキシ基、水酸基、アシリルオキシ基、フェノキシ基、アルコキシ基などの脱離基を表す。n=1、2、3、4又は5である。)

上記化合物(9)は、 $n = 1$ 、 $R^{14}X$ = アルキル化剤である場合は一般式(2)、 $n = 1$ 、 $R^{14}X$ = アシル化剤である場合は一般式(3)、 $n = 2, 3, 4$ 、又は5である場合は一般式(5)にそれぞれ対応する構造である。

[0 1 0 2]

反応は前述の方法などにより製造したN-(ヒドロキシアルキル)イミダゾール化合物(8)に対してアルキル化剤もしくはアシリル化剤であるR¹⁴Xを作用させることにより、目的の極性官能基含有イミダゾール化合物(9)を得る。R¹⁴がアルキル基の場合、具体的にはR¹⁴Xとして、よう化メチル、臭化ブチル、硫酸ジメチル、よう化エチル、硫酸ジエチル、メトキシメチルクロリド、(2-メトキシエトキシ)メチルクロリド、クロロ酢酸メチル、クロロアセトンを例示でき、R¹⁴がアシリル基の場合、具体的にはR¹⁴Xとしてギ酸、ギ酸酢酸混合無水物、無水酢酸、酢酸クロリド、無水プロピオン酸、プロピオン酸クロリド、酪酸クロリド、イソ酪酸クロリド、吉草酸クロリド、ピバル酸クロリド、メトキシ酢酸クロリド、アセトキシ酢酸クロリド、ピロカルボン酸ジt-ブチル、酢酸フェニル、酢酸p-ニトロフェニル、酢酸2-,4-,6-トリクロロフェニルを例示でき

るが、これらに限定されない。R¹⁴Xの使用量はN-(ヒドロキシアルキル)イミダゾール化合物(8)1モルに対し、n=1である場合には0.5~5.0モル、特に1.0~2.5モルとすることが望ましく、n=2である場合には1.0~10モル、特に2.0~5.0モルとすることが望ましく、以下nが増すごとに同様に増加させることが望ましい。反応は無溶媒又は溶媒中で行う。

【0103】

溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジグリムなどのエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエチレンなどの塩素系溶媒類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン極性溶媒類、ギ酸、酢酸などのカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、ピリジン、トリエチルアミンなどのアミン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類、水の中から反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。反応を促進するために塩基性化合物を加えてもよく、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重曹、水素化ナトリウム、水素化カルシウム、カリウムt-ブトキシド、リチウムt-ブトキシドなどのアルカリ又はアルカリ土類金属の塩類、n-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、プロモマグネシウムジイソプロピルアミドなどの有機金属類、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジンなどの有機アミン類を例示できるが、これらに限定されない。

【0104】

塩基性化合物は、単独あるいは2種類以上を混合して用いることができ、使用量はR¹⁴X 1モルに対し、0.8~10モル、特に0.9~3.0モル用いることが好ましい。反応温度は-70℃から溶媒の還流温度までの範囲で選択できるが、特に0℃~50℃の範囲で行なうことが好ましい。R¹⁴=アシル基、X=アル

コキシ基である場合はR¹⁴Xはカルボン酸エステル化合物であり、本反応はエステル交換反応である。この場合、反応触媒として上記塩基性化合物をR¹⁴X 1モルに対し、0.001～5.0モル、特に0.005～0.5モル用い、反応により生成するアルコール(X-H)を留去しながら反応することが好ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)や薄層クロマトグラフィー(TLC)により反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.2～20時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的の極性官能基含有イミダゾール化合物(1)を得る。必要があれば化合物(1)は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法により精製することができる。あるいは水系後処理(aqueous work-up)を行わず、反応で生じた塩をろ別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。

【0105】

【発明の効果】

本発明のイミダゾール骨格と極性官能基を有する塩基性化合物を配合して調製したレジスト材料は、解像性、フォーカスマージンに優れ、電子線や遠紫外線を用いた微細加工に有用である。KrFレジスト、ArFレジスト、F₂レジスト、EBレジストにおいて高い配合効果を与え、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0106】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

本発明の塩基性化合物を以下に示す方法で合成した。

【0107】

[合成例1] 2-(1H-イミダゾール-1-イル)エタノール(amine 1)の合成

イミダゾール68.0g、エチレンオキシド48.5g、N,N-ジメチルアセトアミド200gの混合物をオートクレーブ中で100℃、16時間加熱攪拌

した。溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、2-(¹H-イミダゾール-1-イル)エタノール 8.9.7 gを得た(収率80%)。
¹H-NMR (600MHz in CDCl₃) : δ = 3.86 (2H, t, J = 5.4Hz), 4.06 (2H, t, J = 5.4Hz), 4.41 (1H, br.), 6.97 (1H, m), 6.99 (1H, m), 7.57 (1H, m)

【化30】



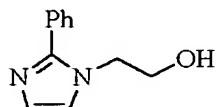
amine 1

【0108】

[合成例2] 2-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル)エタノール (amine 7) の合成

イミダゾールの代わりに2-フェニルイミダゾールを同モル使用した以外は合成例1と同様の方法で2-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル)エタノールを合成した(収率83%)。

【化31】



amine 7

【0109】

[合成例3] 1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]1H-イミダゾール (amine 22) の合成

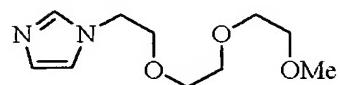
イミダゾール 68.0 g、p-トルエンスルホン酸 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル 318 g、炭酸カリウム 276 g、N,N-ジメチルホルムアミド 1000 g の混合物を窒素雰囲気下 100°C、16 時間加熱攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え、沈殿をろ別した後に溶媒を減圧留去した。減圧蒸留により精製を行い、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]1H-イミダゾール 163 gを得た(沸点：121°C/16Pa、収

率76%）。

IR（薄膜）： $\nu = 3108, 2875, 1508, 1452, 1353, 1286, 1232, 1199, 1106, 1029, 906, 850, 823, 744, 667, 626 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl₃) : $\delta = 3.34$ (3H, s), 3.50 (2H, t, J=4.5Hz), 3.55-3.60 (6H, m), 3.71 (2H, t, J=5.1Hz), 4.07 (2H, t, J=5.1Hz), 6.96 (1H, m), 7.00 (1H, m), 7.50 (1H, m).

【化32】



amine 22

【0110】

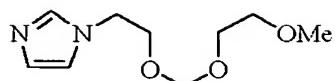
[合成例4] 1-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] 1H-イミダゾール (amine 24) の合成

p-トルエンスルホン酸2-[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エチルの代わりに同モルの1-ブロモ-2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エタンを使用した以外は合成例3と同様の方法で1-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] 1H-イミダゾールを合成した（沸点：110°C/15Pa、収率74%）。

IR（薄膜）： $\nu = 3108, 2931, 2881, 2819, 1508, 1450, 1363, 1286, 1232, 1199, 1170, 1118, 1095, 1047, 906, 846, 742, 667, 624 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl₃) : $\delta = 3.33$ (3H, s), 3.41 (2H, m), 3.12 (2H, m), 3.77 (2H, t, J=5.1Hz), 4.10 (2H, t, J=5.1Hz), 6.94 (1H, m), 7.01 (1H, m), 7.49 (1H, m).

【化33】



amine 24

【0111】

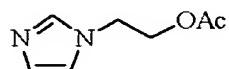
[合成例5] 酢酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチル(amine 37)の合成

合成例1で合成した2-(1H-イミダゾール-1-イル)エタノール112g、無水酢酸122gの混合物を窒素下室温で16時間攪拌した。通常の水系後処理の後に減圧蒸留により精製を行い、酢酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチル131gを得た(沸点：102℃/27Pa、収率85%)。

IR(薄膜)： $\nu = 3110, 2958, 1741, 1508, 1442, 1380, 1288, 1232, 1108, 1078, 1051, 906, 817, 744, 667 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl₃)： $\delta = 2.01$ (3H, s), 4.16(2H, t, J=5.3Hz), 4.27(2H, t, J=5.3Hz), 6.91(1H, m), 7.02(1H, m), 7.47(1H, m).

【化34】



amine 37

【0112】

[合成例6] カプロン酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチル(amine 55)の合成

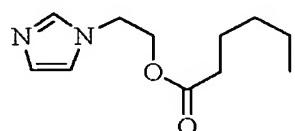
合成例1で合成した2-(1H-イミダゾール-1-イル)エタノール112g、トリエチルアミン121g、塩化メチレン1000gの混合物に窒素雰囲気下、0℃で塩化カプロイル148gを滴下した。その後20℃に昇温し5時間攪拌した。通常の水系後処理を行った後、減圧蒸留により精製を行い、カプロン酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチル189gを得た(沸点：127℃

／20Pa、収率90%）。

IR（薄膜）： $\nu = 2956, 2933, 2871, 1737, 1506, 1457, 1378, 1286, 1232, 1168, 1108, 1076, 1039, 906, 817, 736, 665, 624\text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl₃) : $\delta = 0.86$ (3H, t, J = 7.2Hz), 1.20-1.32 (4H, m) 1.57 (2H, tt, J = 7.6, 7.5Hz), 2.27 (2H, t, J = 7.6Hz), 4.17 (2H, t, J = 5.4Hz), 4.29 (2H, t, J = 5.4Hz), 6.92 (1H, m), 7.03 (1H, m), 7.47 (1H, m).

【0113】



amine 55

【0114】

[合成例7] メトキシ酢酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチル(amine 56)の合成

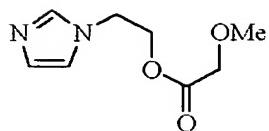
合成例1で合成した2-(1H-イミダゾール-1-イル)エタノール112g、メトキシ酢酸メチル156g、ナトリウムメトキシド3.0g、トルエン200gの混合物を反応により生成するメタノールを留去しながら窒素雰囲気下20時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、減圧蒸留により精製を行い、メトキシ酢酸2-(1H-イミダゾール-1-イル)エチル166gを得た(沸点：126°C/27Pa、収率90%)。

IR（薄膜）： $\nu = 2991, 2942, 2827, 1754, 1508, 1450, 1386, 1361, 1288, 1232, 1189, 1128, 1079, 1039, 937, 906, 823, 746, 665, 624\text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl₃) : $\delta = 3.38$ (3H, s), 4.00 (2H, s), 4.20 (2H, t, J = 5.3Hz), 4.27 (2H, t, J = 5.3Hz), 6.92 (1H, m), 7.02 (1H, m), 7

4.5 (1 H, m) .

【化35】



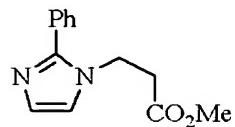
amine 56

【0115】

[合成例8] 3-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル) プロピオン酸メチル (amine 66) の合成

2-フェニルイミダゾール 144 g、アクリル酸メチル 103 g、メタノール 500 g の混合物を 60°C、20 時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、3-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル) プロピオン酸メチル 193 g を得た (収率 84 %)。

【化36】



amine 66

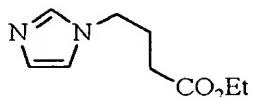
【0116】

[合成例9] 4-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル) 酪酸エチル (amine 69) の合成

p-トルエンスルホン酸 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ] エチルの代わりに同モルの 4-ブロモ酪酸エチルを使用した以外は合成例3と同様の方法で 4-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル) 酪酸エチルを合成した (収率 88 %)。

【0117】

【化37】



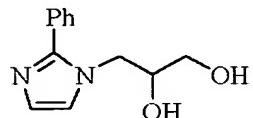
amine 69

【0118】

[合成例10] 3-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル) 1, 2-プロパンジオール (amine 79) の合成

イミダゾールの代わりに同モルの2-フェニルイミダゾールを、エチレンオキシドの代わりに同モルのグリシドールをそれぞれ使用した以外は合成例1と同様の方法で3-(2-フェニル-1H-イミダゾール-1-イル) 1, 2-プロパンジオールを合成した(収率72%)。

【化38】



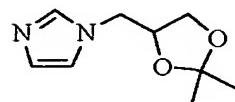
amine 79

【0119】

[合成例11] 1-[(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル] -1H-イミダゾール (amine 83) の合成

p-トルエンスルホン酸2-[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エチルの代わりに同モルの4-ブロモメチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソランを使用した以外は合成例3と同様の方法で1-[(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル] -1H-イミダゾールを合成した(収率88%)。

【化39】



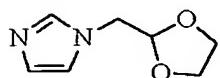
amine 83

【0120】

[合成例12] 1-[(1, 3-ジオキソラン-2-イル) メチル] -1H-イミダゾール (amine 89) の合成

p-トルエンスルホン酸2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルの代わりに同モルの2-ブロモメチル-1, 3-ジオキソランを使用した以外は合成例3と同様の方法で1-[(1, 3-ジオキソラン-2-イル) メチル] -1H-イミダゾールを合成した(収率78%)。

【化40】



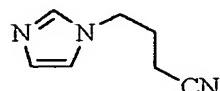
amine 89

【0121】

[合成例13] 4-(1H-イミダゾール-1-イル) ブチロニトリル (amine 94) の合成

p-トルエンスルホン酸2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルの代わりに同モルの4-ブロモブチロニトリルを使用した以外は合成例3と同様の方法で4-(1H-イミダゾール-1-イル) ブチロニトリルを合成した(収率83%)。

【化41】



amine 94

【0122】

[合成例14] 1-テトラヒドロフルフリル-1H-イミダゾール (amine 99) の合成

p-トルエンスルホン酸2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルの代わりに同モルのテトラヒドロフルフリルブロミドを使用した以外は合成例3と同様の方法で1-テトラヒドロフルフリル-1H-イミダゾールを合成した(収率70%)。

I R (薄膜) : ν = 3106, 2973, 2948, 2871, 1506, 14

38, 1378, 1324, 1284, 1232, 1106, 1072, 906
 , 819, 744, 665, 624 cm⁻¹

¹H-NMR (600 MHz in CDCl₃) : δ = 1.47 (1H, m),
 1.69 (1H, m), 1.83 (1H, m), 1.95 (1H, m), 3.7
 2 (1H, ddd, J = 8.2, 7.6, 6.2 Hz), 3.79 (1H, dd
 d, J = 8.2, 6.9, 6.5 Hz), 3.91 (1H, dd, J = 14.1
 , 5.5 Hz), 4.05 (1H, dd, J = 14.1, 3.8 Hz), 4.1
 0 (1H, m), 6.96 (1H, m), 7.01 (1H, m), 7.48 (1
 H, m).

【0123】

レジスト評価例

ポリマー、酸発生剤、塩基、溶解阻止剤、架橋剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と乳酸エチル (EL) の重量比70:30比率の混合溶媒に溶解させ、0.1 μmサイズのテフロン (登録商標) フィルターで濾過することによってレジスト溶液を調製した。

【0124】

次に、得られたレジスト液を、シリコンウェハーにDUV-30 (日産化学工業(株) 製) を55 nmの膜厚で成膜して、KrF光 (248 nm) で反射率を1%以下に抑えた基板上にスピンドルコートィングし、ホットプレートを用いて100°Cで90秒間ベークし、レジストの厚みを550 nmの厚さにした。

【0125】

これをエキシマレーザーステッパー ((株)ニコン製、商品名: NSR-S202A, NA-0.6, σ0.75、2/3輪帶照明) を用いて露光量とフォーカスを変化させながら露光し、露光後直ちに110°Cで90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行つて、パターンを得た。

【0126】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を下記表に示す。

評価方法：

0. 16 μ mのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(Eop)として、この時のフォーカスマージンを求めた。フォーカスマージンの定義は、パターンの膜減りがないことと、寸法が、0.16 μ m \pm 10%の寸法内であることとした。

【0127】

【表1】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤/架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	フォーカスマージン (μm)
実 施 例	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine1 (0.1)	—	30	0.8
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine7 (0.1)	—	35	0.8
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine8 (0.1)	—	31	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine10 (0.13)	—	30	0.8
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine21 (0.13)	—	29	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine22 (0.14)	—	28	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine23 (0.1)	—	32	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine24 (0.12)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine30 (0.11)	—	38	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine31 (0.09)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine33 (0.12)	—	41	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine34 (0.15)	—	42	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine37 (0.12)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine38 (0.12)	—	41	1.2
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine43 (0.14)	—	40	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine44 (0.14)	—	41	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine46 (0.1)	—	40	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine49 (0.11)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine50 (0.12)	—	38	1.2
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine51 (0.12)	—	41	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine52 (0.16)	—	40	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine54 (0.12)	—	37	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine55 (0.14)	—	38	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine56 (0.12)	—	37	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine58 (0.15)	—	40	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine59 (0.14)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine60 (0.15)	—	41	1.2

【0128】

出証特2004-3017148

【表2】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤/架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	フォーカスマージン (μm)
実 施 例	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine61 (0.13)	—	37	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine63 (0.14)	—	41	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine66 (0.15)	—	41	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine68 (0.14)	—	37	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine69 (0.15)	—	35	0.8
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine74 (0.11)	—	38	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine79 (0.11)	—	34	0.8
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine83 (0.12)	—	38	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine86 (0.09)	—	35	0.8
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine87 (0.1)	—	36	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine89 (0.1)	—	40	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine91 (0.11)	—	41	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine94 (0.1)	—	38	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine99 (0.13)	—	41	1.1
	Polymer1 (100)	PAG5 (2)	Amine37 (0.12)	—	45	0.9
	Polymer2 (100)	PAG5 (2)	Amine37 (0.12)	—	50	0.9
	Polymer3 (100)	PAG5 (2)	Amine37 (0.12)	—	48	1.1
	Polymer3 (100)	PAG4 (2)	Amine37 (0.12)	—	48	1.0
	Polymer4 (100)	PAG2 (2)	Amine37 (0.12)	Crosslinker (15)	33	0.8
	Polymer6 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	46	1.0
	Polymer7 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	48	1.0
	Polymer8 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	42	1.0
	Polymer9 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	40	0.8
	Polymer10 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	46	0.8
	Polymer11 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	44	0.8
	Polymer12 (100)	PAG4 (2)	Amine37 (0.12)	—	45	1.0
	Polymer13 (100)	PAG1 (2)	Amine37 (0.12)	—	47	0.9
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	Amine37 (0.12)	DRI (20)	31	1.0

【0129】

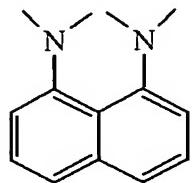
【表3】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤/架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	フォーカスマージン (μm)
比較例	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	—	—	8	0.2
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン (0.2)	—	35	0.4
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	DBN (0.1)	—	34	0.4
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	DBU (0.1)	—	32	0.5
	Polymer1 (100)	PAG5 (2)	DBN (0.1)	—	52	0.2
	Polymer2 (100)	PAG5 (2)	DBN (0.1)	—	62	0.5
	Polymer3 (100)	PAG5 (2)	DBN (0.1)	—	51	0.3
	Polymer3 (100)	PAG4 (2)	DBN (0.1)	—	51	0.2
	Polymer4 (100)	PAG2 (2)	DBN (0.1)	Crosslinker1 (15)	33	0.3
	Polymer6 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	46	0.6
	Polymer7 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	48	0.6
	Polymer8 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	42	0.6
	Polymer9 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	45	0.4
	Polymer10 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	48	0.3
	Polymer11 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	42	0.4
	Polymer12 (100)	PAG4 (2)	DBN (0.1)	—	46	0.2
	Polymer13 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	45	0.3
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	DBN (0.1)	DRI1 (20)	29	0.3

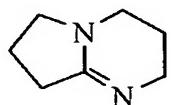
【0130】

【化42】

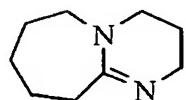
1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン



DBN: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

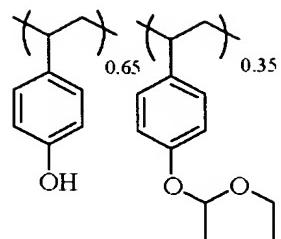


DBU: 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウツテセン

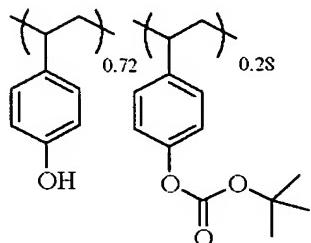


【0131】

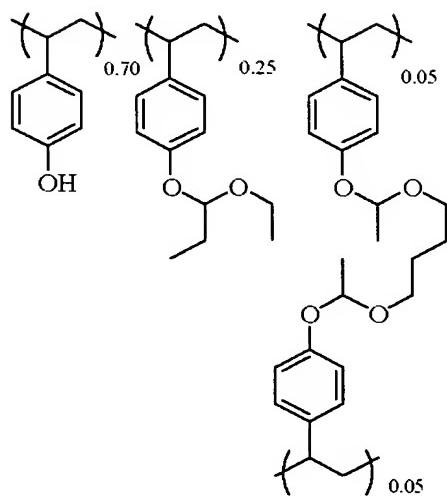
【化43】



Polymer1
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



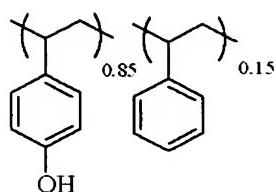
Polymer2
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



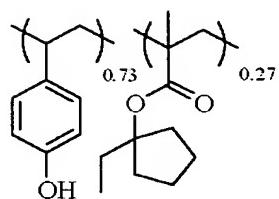
Polymer3
Mw 16,000
Mw/Mn 1.60

【0132】

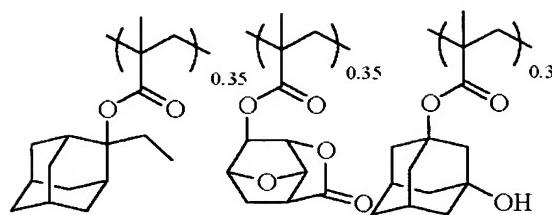
【化44】



Polymer4
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



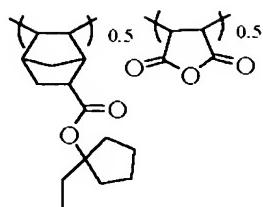
Polymer5
Mw 12,000
Mw/Mn 1.60



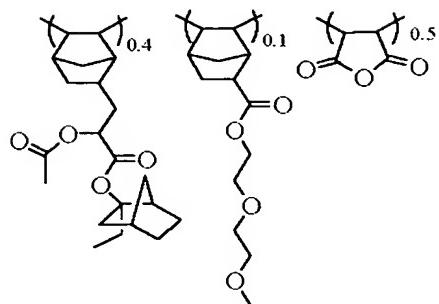
Polymer6
Mw 8,000
Mw/Mn 1.90

【0133】

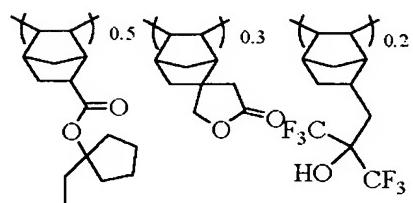
【化45】



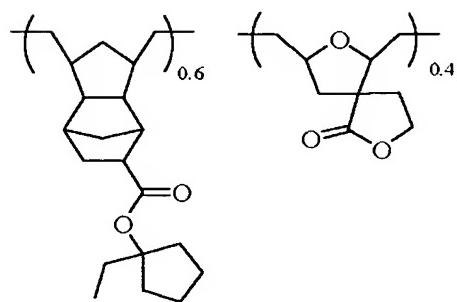
Polymer 7
Mw 10,000
Mw/Mn 1.50



Polymer 8
Mw 11,000
Mw/Mn 1.58



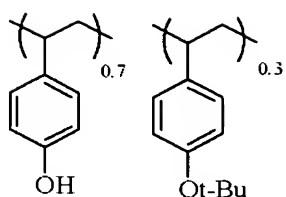
Polymer 9
Mw 8,000
Mw/Mn 2.0



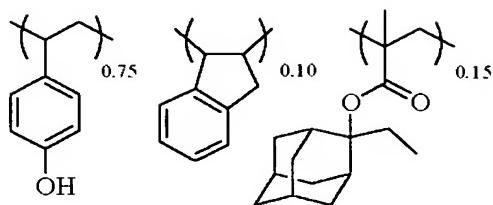
Polymer 10
Mw 13,000
Mw/Mn 1.20

【0134】

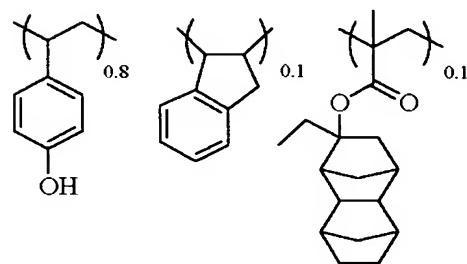
【化4 6】



Polymer11
Mw 8,000
Mw/Mn 1.10



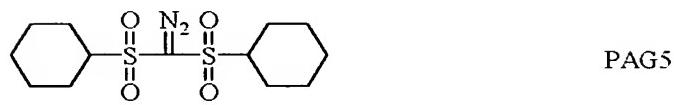
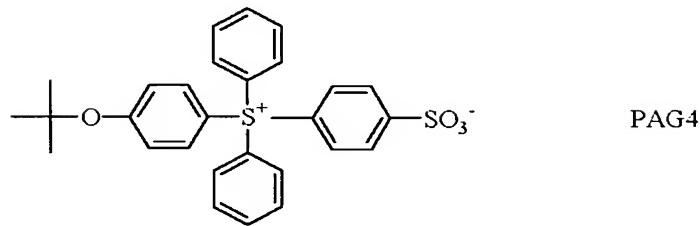
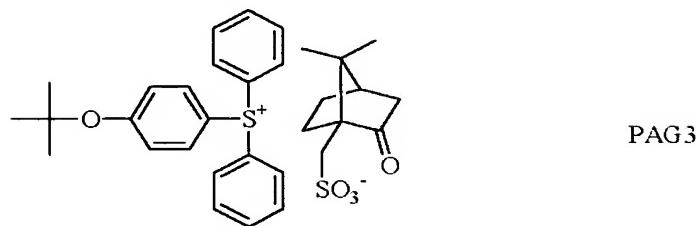
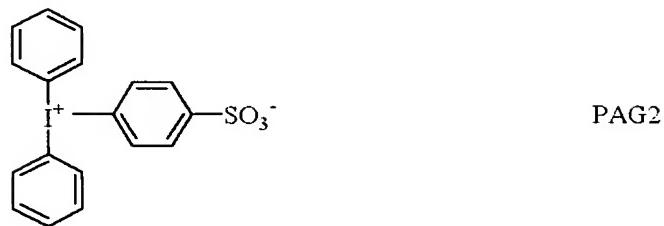
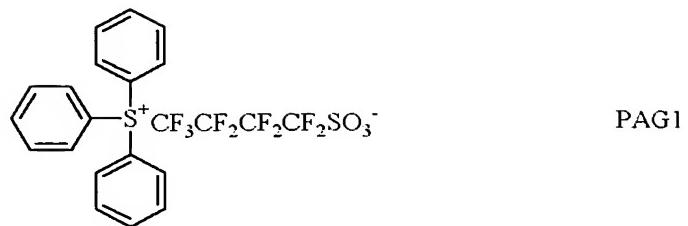
Polymer12
Mw 8,000
Mw/Mn 1.80



Polymer13
Mw 8,000
Mw/Mn 1.80

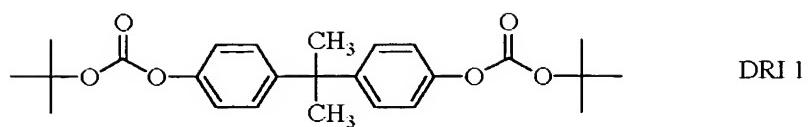
【0 1 3 5】

【化47】

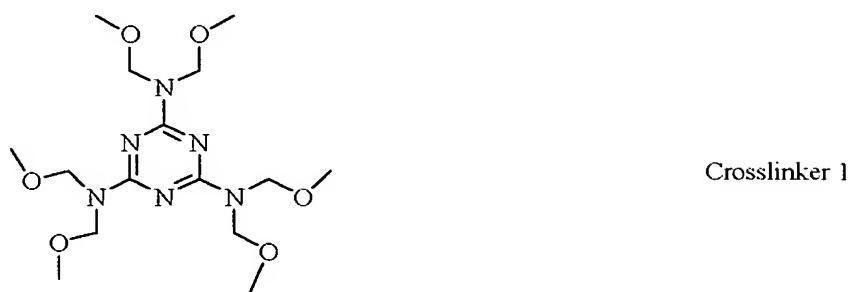


【0136】

【化48】



DRI 1



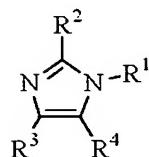
Crosslinker 1

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 式（1）で示されるイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物を含有するレジスト材料。

【化1】



(1)

(R^1 は炭素数2～20の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含む。 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。)

【効果】 本発明の塩基性化合物を配合して調製したレジスト材料は、解像性、フォーカスマージンに優れ、電子線や遠紫外線を用いた微細加工に有用である。

【選択図】 なし

特願 2003-142813

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社